

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	鬼 塚 侑 樹
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
Dynamics Study on Ultraviolet Photodissociation of Aliphatic Amines based on Ammonia Photochemistry (アンモニア光化学に基づく脂肪族アミンの光解離反応動力学研究)			
論文審査担当者			
主 査	准教授	高口 博志	
審査委員	教 授	相田 美砂子	
審査委員	教 授	江幡 孝之	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
〔論文審査の要旨〕			
<p>脂肪族アミンは、<math>\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3</math> 分子構造(R は脂肪族置換基)を持つアンモニア(<math>\text{NH}_3</math>)誘導体の総称である。R の多様性ゆえに多くの分子種が存在するが、すべての脂肪族アミンの光吸収は、窒素上の非共有電子が 3s Rydberg 軌道に励起した共通の <math>n\text{N}_{3s}</math> 状態への遷移として記述される。光励起後の化学反応はポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface: PES)に支配されるため、共通の <math>n\text{N}_{3s}</math> PES における脂肪族アミンの光化学反応のベンチマークとして <math>\text{NH}_3</math> 光化学が広く研究されてきた。アンモニアの電子励起状態 PES は、電子基底状態 PES とのポテンシャル交差で特徴付けられる。この交差領域において光励起後の N-H 結合解離反応経路が分岐し、電子励起種 (<math>\text{NH}_2(\text{A}^2\text{A}_1)</math>) と電子安定種 (<math>\text{NH}_2(\text{X}^2\text{B}_1)</math>) の異なる 2 つの電子状態に <math>\text{NH}_2</math> を生成することが知られている。</p> <p><math>\text{NH}_3</math> の H を最も単純な置換基である <math>\text{CH}_3</math> 基で置換したメチルアミン(<math>\text{CH}_3\text{NH}_2</math>)、ジメチルアミン(<math>\text{CH}_3</math>)<sub>2</sub>NH、トリメチルアミン(<math>\text{N}(\text{CH}_3)</math>)<sub>3</sub>の紫外吸収スペクトルは <math>\text{CH}_3</math> 置換とともに吸収帯の構造が変化しており、<math>\text{CH}_3</math> 置換が光解離ダイナミクスに影響することを示している。これら 3 種の <math>\text{CH}_3</math> 置換アミンの光化学反応の理解は、アンモニアからアミンへの展開の第一歩として位置づけられるため、系統的なアミン光化学の理解に重要である。本博士論文は、分子内に <math>\text{NH}_3</math> と等価な N-H 結合と N-<math>\text{CH}_3</math> 結合を持つ <math>\text{CH}_3\text{NH}_2</math> および、N<math>\text{CH}_3</math> 結合のみで構成される <math>\text{N}(\text{CH}_3)</math><sub>3</sub> の光解離ダイナミクスの解明を行った。</p> <p>解離に至る分子構造の変化は、生成物の電子・振動・回転状態分布およびエネルギー分配に反映されるため、解離機構の同定にはこれらの測定が不可欠である。本研究では、共鳴多光子イオン化法による解離生成物の状態分布測定および、量子状態を選別した光イオン化散乱分布画像観測法による解離生成物へのエネルギー分配の決定を行った。</p> <p><math>\text{CH}_3\text{NH}_2</math> の N-C 結合解離座標(<math>\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2</math>)に沿った第一電子励起状態(<math>\text{S}_1</math>)PES は、<math>\text{NH}_3</math> と同様に基底状態とのポテンシャル交差で特徴付けられる。しかし、生成する <math>\text{NH}_2</math> ラジカルの電子状態は決定されておらず、N-C 結合解離における円錐交差の存在とその通過による電子状態分岐は未解明である。解離光波長を 205nm から 224nm まで吸収スペクトルの各振電バンドのピークに共鳴させた光解離反応では、生成さ</p>			

れる  $\text{CH}_3$  は励起したバンドに依存しない終状態分布を示した。この測定結果は、光励起状態 PES 上での直接的反応機構ではなく、電子基底状態への高速電子緩和後に結合解離が起きていることを示唆している。 $\text{CH}_3$  生成物の振動状態を選別した散乱角度・速度分布は、 $\text{NH}_2$  が電子励起状態に生成するときには振動が励起していない  $\text{CH}_3$  生成物と対生成することを示していた。一方、振動励起した  $\text{CH}_3$  は電子基底状態の  $\text{NH}_2(\text{X}^2\text{B}_1)$  とペアになって生成することが実測によって示された。発光分光法を用いた電子励起  $\text{NH}_2(\text{A}^2\text{A}_1)$  の分散蛍光スペクトルを測定したことで、電子状態分岐 ( $\rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2(\text{A}^2\text{A}_1) / \text{CH}_3 + \text{NH}_2(\text{X}^2\text{B}_1)$ ) を裏付けた。各電子状態の PES に対する理論計算は、光励起直後には  $\text{N}-\text{H}$  結合が伸長することを示しており、この光励起初動は多くの先行研究でも実験的に確立されている。これらに基づき、解離した  $\text{CH}_3$  の生成状態分布、並進エネルギー分布と生成状態の相関、および化学発光の直接観測の結果は、 $\text{N}-\text{C}$  結合解離が、 $\text{NH}_3$  とは異なり、光励起された  $\text{S}_1$  状態から電子基底  $\text{S}_0$  状態の内部転換の後に進行し、十分な振動エネルギーを持った  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  が円錐交差領域を  $\text{S}_0$  から  $\text{S}_1$  状態に向けて通過するために、電子励起種  $\text{NH}_2(\text{A}^2\text{A}_1)$  を生成するという反応機構で説明できた。

$\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (TMA) の吸収スペクトルは、 $\text{S}_2-\text{S}_0$  と  $\text{S}_1-\text{S}_0$  バンドが部分的に重なっている。TMA を  $\text{S}_2$  状態に励起した場合は、 $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_1$  内部転換と  $\text{N}-\text{C}$  結合解離 ( $\rightarrow \text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{N}$ ) が起こり、 $\text{S}_1$  状態に励起すると輻射緩和が起こる。輻射緩和の発光量子収率は励起エネルギーの増加に伴い、著しく低下する。しかし、解離・内部転換の励起エネルギー依存性については未解明であるため、発光量子収率の励起エネルギー依存性の理由は説明されていない。本博士論文では、紫外吸収帯全域にわたって生成  $\text{CH}_3$  ラジカルの終状態分布および解離収率の励起エネルギー依存性を測定した。終状態分布は  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  から光解離した  $\text{CH}_3$  と大きく異なり、面外変角振動のみが強く励起していた。また散乱分布は高速解離過程を反映した異方的な角度分布と、狭い反跳速度幅を持つリング状の散乱分布を示していた。測定した解離収率スペクトルは、 $\text{S}_2$  状態と  $\text{S}_1$  状態との中間のエネルギーから立ち上がり、励起エネルギーの低下に伴って TMA の励起状態ダイナミクスが解離から発光過程にスイッチングすることを示していた。このスイッチングは、 $\text{S}_1$  状態の反応障壁によって説明され、解離収率のしきい値から障壁の高さを  $510 \text{ kJ/mol}$  と実験的に決定した。以上の測定結果を考察して、TMA の  $\text{N}-\text{C}$  結合解離は、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  の  $\text{N}-\text{C}$  結合解離とは大きく異なり、 $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_1$  内部転換の後に  $\text{S}_1$  状態で解離するが、反応障壁以下のエネルギーでは発光が支配的になるといった光化学過程の全容を明らかにした。

アミン類はアンモニア骨格に由来するリドベルグ軌道によってその光化学が解釈されてきたが、アンモニア光化学として作用する反応機構と、置換基に特有な電子ダイナミクスによる反応機構を区別して解明することができた。この反応機構の分類は、多くの置換機種を持つアミン光化学の系統的な理解の重要な指針を与えるものである。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

(1) “Detection of the Excited-State  $\text{NH}_2$  in the Ultraviolet Photodissociation of Methylamine”, Yuuki Onitsuka, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroki Goto, Hiroshi Kohguchi. *J. Phys. Chem. A* 120, 8584 (2016).

(2) “Energy dependence of photodissociation dynamics of trimethylamine over the  $\text{S}_2$  and  $\text{S}_1$  excited states”, Yuuki Onitsuka, Yuki Kadowaki, Atsuya Tamakubo, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi. *Chem. Phys. Lett.* 716, 28 (2019).

参考論文

(1) “Multiple Intersystem Crossing Pathways in Cinnamate-Based UV-B Sunscreens”, Kaoru Yamazaki, Yasunori Miyazaki, Yu Harabuchi, Tetsuya Taketsugu, Satoshi Maeda, Yoshiya Inokuchi, Shin-nosuke Kinoshita, Masataka Sumida, Yuuki Onitsuka, Hiroshi Kohguchi, Masahiro Ehara, Takayuki Ebata. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 4001 (2016).

(2) “Different photoisomerization routes found in the structural isomers of hydroxy methylcinnamate”, Shin-nosuke Kinoshita, Yasunori Miyazaki, Masataka Sumida, Yuuki Onitsuka, Hiroshi Kohguchi, Yoshiya Inokuchi, Nobuyuki Akai, Takafumi Shiraogawa, Masahiro Ehara, Kaoru Yamazaki, Yu Harabuchi, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu, Takayuki Ebata. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 17583 (2018).